

AQ

MENU

SEARCH

INDEX

1/1



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 09063584

(43)Date of publication of application:  
07. 03. 1997

(51) Int. Cl.

H01M 4/58  
C01B 31/04  
D01F 9/145  
H01M 4/02  
H01M 10/40(21)Application number:  
07232071

(71)Applicant: PETOCA:KK

(22)Date of filing: 18. 08. 1995

(72)Inventor: TAMAKI TOSHIO  
NISHIMURA KASUKE

(54) CARBON MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase the charging/discharging capacity and cycle characteristics of a lithium secondary battery by using a carbon material representing the specified crystal structure in X-ray diffraction measurement, obtained by graphitizing treatment in the existence of a boron compound in a negative electrode.

SOLUTION: The spacing between graphite layers measured by X-ray diffraction of a carbon material whose graphitizing treatment is performed in the existence of a boron compound is 0.338nm or less, and the size of a crystallite in the direction of the (c) axis is 35nm or more and that in the direction of the (a) axis is 50nm or more, and the ratio of diffraction peak of (101) plane to the diffraction peak of (100) plane P101/P100 is 1.0 or more. Preferably, carbon fibers prepared by using meso-phase pitch as a raw material are milled, then graphitized. Preferably, the pitch raw material is spun and is made nonfusible, and if necessary slightly carbonized at 1500° C or lower, then

milled, and graphitized at 2200° C or higher after a boron compound is added. Ther by, the highly carbonized carbon material can be obtained.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for  
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

---

Copyright (C); 1998 Japanese Patent Office

---

**MENU**

**SEARCH**

**INDEX**

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-63584

(43)公開日 平成9年(1997)3月7日

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58			H 0 1 M 4/58	
C 0 1 B 31/04	1 0 1		C 0 1 B 31/04	1 0 1 B
D 0 1 F 9/145			D 0 1 F 9/145	
H 0 1 M 4/02			H 0 1 M 4/02	D
10/40			10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 9 頁)				

(21)出願番号 特願平7-232071

(22)出願日 平成7年(1995)8月18日

(71)出願人 000137030

株式会社ベトカ

東京都千代田区紀尾井町3番6号

(72)発明者 玉木 敏夫

茨城県鹿島郡神栖町東和田4番地 株式会  
社ベトカ内

(72)発明者 西村 嘉介

茨城県鹿島郡神栖町東和田4番地 株式会  
社ベトカ内

(74)代理人 弁理士 伊藤 稯 (外1名)

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用炭素材及びその製造方法

## (57)【要約】

【解決手段】 ① ホウ素化合物の存在下で黒鉛化処理されX線回折による $d_{002}$ が0.338nm以下、 $L_c$ が35nm以上、 $L_a$ が50nm以上、(101)回折ピークと(100)回折ピークのピーク比( $P_{101}/P_{100}$ )が1.0以上であるリチウム二次電池用炭素材。

② メソフェーズピッチ系ミルド化炭素繊維を用いること。③ メソフェーズピッチを常法により紡糸、不融化し、さらにそのまま或いは1,500℃以下の温度で軽度炭化処理し、ミルド化した後ホウ素化合物を添加し、2,200℃以上の温度で黒鉛化処理する製法。

【効果】 炭素材をホウ素化合物の存在下で黒鉛化処理することにより、高度に黒鉛化し、充放電容量が大きく、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用負極に適した炭素材を、提供できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホウ素化合物の存在下で黒鉛化処理されX線回折による黒鉛層間距離( $d_{002}$ )が0.338nm以下、C軸方向の結晶子の大きさ( $L_c$ )が35nm以上、a軸方向の結晶子の大きさ( $L_a$ )が50nm以上、且つ(101)回折ピークと(100)回折ピークのピーク比( $P_{101}/P_{100}$ )が1.0以上であることを特徴とするリチウム二次電池用炭素材。

【請求項2】 メソフェーズピッチを原料とした炭素繊維をミルド化した後、黒鉛化処理することを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用炭素材。

【請求項3】 メソフェーズピッチを原料とし、常法により紡糸、不融化し、さらにそのまま或いは1,500℃以下の温度で軽度炭化処理した後にミルド化し、しかる後にホウ素化合物を添加し、2,200℃以上の温度で黒鉛化処理することを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用炭素材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ホウ素化合物(本発明では、ホウ素単体も含む)の存在下で黒鉛化処理し得られた黒鉛層の微細構造の内、黒鉛層間距離が狭く高度に黒鉛化したリチウム二次電池負極材用炭素材、特にメソフェーズピッチ系炭素材及びその製造方法に関する。更に詳しくは、本発明によって得られた炭素材を負極材に用いたリチウム二次電池は、充放電容量が大きく、高エネルギー密度を有し、且つ充放電サイクル特性に優れている特徴を有する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、アルカリ金属、例えばリチウムを負極活物質として用いた二次電池は、高エネルギー密度及び高起電力である他、非水電解液を用いるために作動温度範囲が広く、長期保存に優れ、さらに軽量小型である等の多くの利点を有している。従って、このような非水電解液リチウム二次電池は、携帯用電子機器電源をはじめとして、電気自動車、電力貯蔵用などの高性能電池としての実用化が期待されている。

【0003】しかし、現状の試作電池はリチウム二次電池が期待されている上記特性を充分に実現しておらず、充放電容量、サイクル寿命、エネルギー密度などにおいて不十分であった。その理由の一つは、二次電池に用いられる負極にあった。例えば、リチウム二次電池に金属リチウムからなる負極を用いた場合では、充電時に負極表面に析出するリチウムが針状のデンドライトを形成し、正・負極間の短絡を起こし易くなるため、サイクル寿命が短く、安全性が低かった。

【0004】また、リチウムは反応性が非常に高く、負極表面付近での電解液の分解反応を起こさせるため、この分解反応によって負極表面が変成されて反復使用による電池容量の低下が発生する恐れがあった。従来より、

このようなリチウム二次電池における問題点を解決するために、種々の負極材の検討がなされている。例えば、リチウム二次電池の負極材として、リチウムを含む合金、例えばリチウム-アルミニウム、ウッド合金等を用いることが検討されている。しかし、このようなリチウム合金製の負極では、作動温度及び充放電条件の違いによって結晶構造が変化するなどの問題があった。

【0005】また、リチウム二次電池の負極材として、炭素材或いは黒鉛材を利用することが検討されている。例えば、充電時に生成するリチウムイオンを、炭素材或いは黒鉛材の中の黒鉛層間に取り込み(インターカレーション)、いわゆる層間化合物を形成することにより、デンドライトの生成を阻止しようとする試みがなされている。炭素材としては、石炭、コークス、PAN系炭素繊維、等方性ピッチ系炭素繊維等が検討されている。

【0006】ところが、これら炭素材は黒鉛結晶子の大きさが小さく結晶の配列も乱れているため、充放電容量が不十分であり、充放電時の電流密度を高く設定すると電解液の分解を生じ、サイクル寿命が低下するなど多くの問題点を有していた。また、現在、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛材料がリチウムイオン二次電池負極材の炭素材として最も注目され、検討されている。天然黒鉛にあっては、黒鉛化度が高い場合に、単位重量あたりの充放電可能容量は相当に大きい、無理なく取出せる電流密度が小さく、また高電流密度での充放電を行うと充放電効率が低下するという問題があった。このような材料は、大電流を取出す必要があり、かつ充電時間を短縮するために、高電流密度で充電を行うことが望ましい高負荷電源、例えば駆動モーター等を有する機器用電源の負極に用いるには、不適であった。

【0007】また、従来の人造黒鉛を用いた負極では、黒鉛化度が高ければ、全体としての黒鉛層間の容量が充分で、大きな充放電容量を得られるものの、やはり高電流密度での充放電には適していなかった。なお、現在の黒鉛材を含む負極を用いたリチウムイオン二次電池では、充電時の電流密度は20~35mA/gが一般的であり、充電容量から見て10時間程度の充電時間を要する。ところが、高電流密度での充電が可能となれば、例えば100mA/gで3時間程度、600mA/gで30分程度と充電時間の短縮が可能となるはずである。

【0008】また、これらの黒鉛系材料には天然黒鉛、人造黒鉛等が含まれるが、なかでも、特開平6-168725号公報に開示されているように、メソフェーズピッチを出発原料とした炭素繊維を黒鉛化処理したもの(以下「黒鉛繊維」という)が、諸電池特性の測定結果から優れることが指摘されている。ところが、炭素材料はその出発原料及び製造条件等により結晶子の大きさ、形状、不純物の含有程度等多様であり、上記黒鉛繊維においても繊維内部の組織構造がリチウムイオン二次電池用炭素材料として最適な構造に制御されているとはい

難く、サイクル寿命、充放電容量の全てを満足するものは開発されていないのが現状である。

【0009】また、ハウ素を使用する例として、特開平6-333601号公報、特開平7-73898号公報には、黒鉛層を構成する炭素原子の一部をハウ素原子で置換した炭素材をリチウム二次電池用炭素材として用いたリチウムの充放電容量の大きいリチウム二次電池が記載されているが、開示されている方法は、いずれも塩化ハウ素( $\text{BCl}_3$ )とベンゼン( $\text{C}_6\text{H}_6$ )を用いたCVD法により合成する方法であり、また、このような黒鉛層の結晶格子を構成する炭素原子自体を他の原子で置換するには、特別の複雑な装置を要すると共に、その置換度を制御するのにかなり高度の技術を要する欠点を有している。

【0010】特開平3-245458号公報は、フルフルリアルコール-無水マレイン酸共重合体或いはポリアミド系繊維を1200℃程度の低温焼成して得られかつ0.1~2.0重量%のハウ素を含有する炭素材又は炭素繊維をリチウム二次電池の負極材として使用することを提案している。この場合に、残留ハウ素の増加によっても充放電容量の増加は十分でなく、特に電池電圧の点では何の改善も示していない。特開平5-251080号公報には、天然黒鉛に $\text{H}_3\text{BO}_3$ 等を添加し1000℃で焼成した炭素材がリチウムイオンを取り込み易くなり、負極材として電池性能を向上することから最大10WT%までハウ素を添加することが開示されているが、その機構については何等解明されていない。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来のリチウム二次電池が未だ充放電容量が小さく、初期の充放電効率が低く、充放電速度が遅く、さらにサイクル寿命が短いと言う課題を解決すること及び効率的な製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者は、炭素材をハウ素化合物の存在下で黒鉛化処理された炭素材の黒鉛層の微細構造がリチウムの出入をより容易にすると同時に電池としてのサイクル特性の劣化が少なくいことを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は：  
① ハウ素化合物の存在下で黒鉛化処理されX線回折による黒鉛層間距離( $d_{002}$ )が0.338nm以下、C軸方向の結晶子の大きさ( $L_c$ )が35nm以上、a軸方向の結晶子の大きさ( $L_a$ )が50nm以上、且つ(101)回折ピークと(100)回折ピークのピーク比( $P_{101}/P_{100}$ )が1.0以上であることを特徴とするリチウム二次電池用炭素材を提供する。また、

【0013】② 該炭素材が、メソフェーズピッチを原料とした炭素繊維をミルド化後に黒鉛化したことを特徴とする。また

③ メソフェーズピッチを原料とし、常法により紡糸、

不融化し、さらにそのまま或いは1,500℃以下の温度で軽度炭化処理した後にミルド化し、しかる後にハウ素化合物を添加し均一に混合し、2,200℃以上の温度で黒鉛化処理することを特徴とするリチウム二次電池用炭素材の製造方法も提供する。以下、本発明を具体的に説明する。

#### 【0014】(1) 炭素材について；

(i) 炭素材の構造；本発明で言う炭素材は、繊維状、ミルド繊維状、マット状、フェルト状、ペーパー状、及びフィルム状の炭素材やメソカーボンマイクロビーズのような球状の炭素材等種々の形状のものを包含する。本発明では、以下に記述のように、ミルド化した炭素繊維(特にメソフェーズピッチ系の炭素繊維)、またはメソカーボンマイクロビーズを黒鉛化処理したものが好ましく使用される。

【0015】本発明の黒鉛化後の炭素材の構造は、X線回折による黒鉛層間距離( $d_{002}$ )が0.338nm以下、好ましくは0.336nm以下、C軸方向の結晶子の大きさ( $L_c$ )が35nm以上、好ましくは45nm以上、a軸方向の結晶子の大きさ( $L_a$ )が50nm以上、好ましくは60nm以上且つ(101)回折ピークと(100)回折ピークのピーク比( $P_{101}/P_{100}$ )が1.0以上である。これらは、それぞれ炭素材の黒鉛化の度合いを表す指標であり、すべてにおいて満足することが電池の性能を向上させる上で要求される。炭素材の構造を規定するのに用いた種々のX線パラメータを簡単に説明する。

【0016】ここで、X線回折法とは、 $\text{CuK}\alpha$ をX線源、標準物質に高純度シリコンを使用し、炭素繊維等に対し回折パターンを測定するものである。そして、その002回折パターンのピーク位置、半値幅から、それぞれ黒鉛層間距離 $d_{(002)}$ 、c軸方向の結晶子の大きさ $L_{c(002)}$ 、及び110回折パターンのピーク位置、半値幅からa軸方向の結晶子の大きさ $L_{a(110)}$ を算出する。算出方法は学振法に基づき算出する。101/100のピーク比の測定は、得られた回折線図にベースラインを引き、このベースラインから101( $2\theta \approx 44.5$ )、100( $2\theta \approx 42.5$ )の各ピークの高さを測定し、101の回折ピーク高さを100回折ピーク高さで除して求める。

【0017】(ii) 炭素材の純度；本発明の炭素材は、本発明で使用するハウ素元素以外の不純物を低下させることが充放電効率を高くする上で望ましい。使用する炭素材は出発原料にもよるが、通常、窒素、酸素、硫黄或いは種々の金属成分等の炭素以外の元素を含む。二次電池において、リチウムは炭素以外の元素、例えば、硫黄、窒素、ハロゲン等の元素と反応してリチウム化合物を形成するため、この様な不純物を多く含む炭素材を負極材に用いると、負極の充放電効率、特に、初回の充放電効率が著しく低下する。これらハウ素元素以外の不

純物の総量は、1,000ppm以下、好ましくは300ppm以下に抑え純度の高い炭素繊維とすることが肝要である。これら不純物の総量は炎光光度計、プラズマ蛍光分析、イオンクロマトグラフ等により測定できる。

【0018】(iii) ミルド繊維；本発明の炭素材としてはミルド化した炭素繊維、特にメソフェーズピッチ系炭素繊維を黒鉛化処理したミルド繊維を用いることが好ましい。通常の炭素繊維では、繊維表面からのリチウムイオンの進入が困難であり、繊維断面方向からの出入りのみであるため、充放電速度を早くすると容量低下が著しい傾向を示す。そのために、繊維長を短く、すなわち繊維断面の割合を出来るだけ大きくし、リチウムイオンの出入りを行いやすくすることが望ましい。

【0019】しかしながら、繊維をいたずらに微粉化すると、逆に活性な黒鉛層が露出し電解液と反応するために容量低下等のデメリットが発生する。このために、繊維形態を保持したまま繊維断面を多くする、すなわち繊維長を極端に小さく切断する方法や、或いは特開平7-57724号公報に開示されるような賦活を行い、繊維表面にリチウムイオンが進入できる細孔を開けることが必要である。しかし、前者の切断は現状の工業的手法では困難であり、また、後者の方法は、賦活時に酸素官能基が生成し、電解液と反応する可能性があるなど通常の炭素繊維を負極として用いるには種々問題が残されている。

【0020】本発明で言うミルド繊維とは、一般的に、繊維長が1mm以下の長さに粉碎されたものの集合体を指し、例えば長さが25mm～1mmである炭素繊維チョップドストランドとは区別される。本発明のミルド繊維の平均粒径は、10～50μmの範囲が好ましい。平均粒径が、好ましい範囲より小さい場合は、活性な表面がいたずらに多くなり電解液の分解が激しくなり、初期充放電効率が小さく、サイクル劣化も激しくなる。一方、大きい場合は、電極の嵩密度が低くなり容積当りのエネルギー密度が小さくなり好ましくない。また、短絡の観点からも好ましくない。

【0021】上記平均粒径は、レーザー回折方式による粒度分布から算出する。また、本発明のミルド繊維のアスペクト比（ミルド繊維の直径に対する長さの比）が1以上30以下、好ましくは1以上20以下であることが望ましい。アスペクト比が30を越えると、すなわち、繊維長の比較的長いミルド繊維を用いると嵩密度が低くなり容積当りのエネルギー密度が小さくなりかつ、正、負極の短絡の原因ともなり好ましくない。また、アスペクト比が1未満になると、繊維軸方向への縦割れを生じる繊維が多くなり好ましくない。上記アスペクト比は、得られたミルド繊維の抜き取り個数100個の値の平均値で示す。上記平均粒径と、アスペクト比の観点から、ミルド化前の繊維径としては、ミルド化時、及び黒鉛化処理時の体積減少も考慮し、4μm以上25μm以下が

好ましい。

【0022】(2) 炭素材の製造：本発明の炭素材の好適な製造方法の例を以下に説明する。

(i) 炭素材原料

本発明に用いる炭素材原料としては、任意の易黒鉛化質の炭化水素を使用することができる。例えばナフタレン、フェナントレン等の縮合多環炭化水素化合物や石油、石炭系ピッチ等の縮合複素環化合物等を挙げることができる。特に石油、石炭系ピッチの使用、好ましくは光学的異方性ピッチ、すなわちメソフェーズピッチを用いることが良い。このメソフェーズピッチとしてはメソフェーズ含有量100%のものが好ましいが、紡糸可能ならば特に限定されるものでない。

【0023】(ii) ミルド化した炭素繊維の製造

上記原料を、常法により紡糸、不融化し、さらにそのまま或いは軽度炭化処理した後にミルド化する。

(i) 紡糸等

原料ピッチを熔融紡糸する方法としては、特に限定されるものではなく、メルトスピニング、メルトブロー、遠心紡糸、過流紡糸等種々の方法を使用することが出来るが、紡糸時の生産性や得られる繊維の品質の観点から、メルトブロー法が好ましい。メルトブロー時の紡糸孔の大きさは、0.1mmφ以上0.5mmφ以下、好ましくは0.15mmφ以上0.3mmφ以下である。紡糸孔の大きさが0.5mmφを越えると、繊維径が25μm以上と大きくなり易く、かつ繊維径バラツキ易く品質管理上好ましくない。

【0024】紡糸孔の大きさが0.1mmφ未満では、紡糸時目詰まりが生じ易く、また紡糸ノズルの製作が困難となり好ましくない。紡糸速度は、生産性の面から毎分500m以上、好ましくは毎分1500m以上、さらに好ましくは毎分2000m以上である。紡糸温度は、原料ピッチにより幾分変化するが、原料ピッチの軟化点以上でピッチが変質しない温度以下であれば良く、通常300℃以上400℃以下、好ましくは300℃以上380℃以下である。

【0025】また、メルトブロー法は、数十ボイズ以下の低粘度で紡糸し、かつ高速冷却することにより、黒鉛層面が繊維軸に平行に配列し易くなる利点もある。原料ピッチの軟化点も、特に限定されるものではないが、前記紡糸温度との関係から、軟化点が低くまた不融化反応速度の速いものが、製造コスト及び安定性の面で有利である。これより、原料ピッチの軟化点は230℃以上350℃以下、好ましくは250℃以上310℃以下である。

【0026】(ii) 不融化等

紡糸後のピッチ繊維は、常法により不融化処理する。不融化方法としては、たとえば、二酸化窒素や酸素等の酸化性ガス雰囲気中で加熱処理する方法や、硝酸やクロム酸等の酸化性水溶液中で処理する方法、さらには、光や

α線等により重合処理する方法等を使用することが可能である。より簡便な不融化方法は、空気中で加熱処理する方法であり、原料により若干異なるが平均昇温速度3℃/分以上、好ましくは5℃/分以上で、350℃程度まで昇温させながら加熱処理する。

#### 【0027】(A) 繊維のミルド化方法等

不融化処理した繊維を次いで、ミルド化する。この時、不融化処理した繊維を、250℃以上1,500℃以下の温度で、不活性ガス中軽度炭化した後、ミルド化することも可能である。250℃以上1,500℃以下、好ましくは500℃以上900℃以下の温度で軽度炭化しミルド化すると、ミルド化後の繊維の縦割れが比較的に防げることと、ミルド化時に新たに表面に露出した黒鉛層面がより高温での黒鉛化処理時に縮重合・環化反応が進み易くなる傾向があり、その表面の活性度が低下し、電解液の分解を阻止する効果があり有利である。

【0028】1,500℃以上の温度での熱処理（炭化或いは黒鉛化）後のミルド化は、繊維軸方向に発達した黒鉛層面に沿って開裂が発生し易くなり、製造されたミルド化された炭素繊維の全表面積中に占める破断面表面積の割合が大きくなり、破断面黒鉛層面における電子の極在化による電解液の分解が起こり好ましくない。また、250℃以下の温度では炭化がほとんど起こらず処理する効果がない。不融化後または軽度炭化後の繊維をミルド化するには、ビクトリーミル、ジェットミル、クロスフローミル等を使用することが有効である。

【0029】本発明に適したミルド化を効率良く実施するためには、上記各種方法に共通することであるが、例えばプレートを取り付けけたローターを高速に回転することにより、繊維軸に対し直角方向に繊維を寸断する方法が適切である。ミルド化された繊維の繊維長は、ローターの回転数、プレートの角度及びローターの周辺に取り付けられたフィルターの目の大きさ等を調整することによりコントロールすることが可能である。

【0030】該ミルド化には、ヘンシェルミキサーやボールミル、磨潰機等による方法もあるが、これらの方法によると繊維の直角方向への加圧力が働き、繊維軸方向への縦割れの発生が多くなり好ましくない。また、この方法はミルド化に長時間を要し、適切なミルド化方法とは言いがたい。特に、高嵩密度の二次電池負極を製造するためには、黒鉛化後のミルド繊維のアスペクト比が1以上30以下、好ましくは1以上20以下となるように製造条件を調整することが好ましい。

#### 【0031】(iii) 黒鉛化処理

本発明の炭素材の製造方法においては、ホウ素化合物の存在下で黒鉛化処理（不活性雰囲気中、2000℃以上の高温熱処理）することで、高度な黒鉛構造（X線回折による黒鉛層間距離（d002）が0.338nm以下等）を生成させる点に大きな特長がある。前述の方法により不融化後或いは1,500℃以下の温度で軽度炭

化処理後にミルド化された繊維にホウ素化合物を添加し、黒鉛化処理する。

【0032】ホウ素化合物の添加は、通常、固形のホウ素化合物を直接添加し必要に応じて均一に混合する方法及びホウ素化合物を溶媒溶液とし浸漬する方法等が取られるが特に制限されるものではない。また原料ピッチの段階でホウ素化合物を添加することも十分可能である。ホウ素化合物の添加量は、黒鉛化処理される材料に対しホウ素として15重量%以下、好ましくは、1～10重量%である。1重量%以下では本発明の効果が薄く、15重量%以上ではコストに対しての効果が低下する。また、黒鉛化後の炭素材中にホウ素の残存量が増加し炭素材同士が固着する等の問題を生じ好ましくない。

【0033】ホウ素化合物としては、ホウ素単体の他に、炭化ホウ素（B<sub>4</sub>C）、塩化ホウ素、ホウ酸、酸化ホウ素、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸銅、ホウ酸ニッケル等が挙げられる。溶媒溶液とするための溶媒としては、例えば水、メタノール、グリセリン、アセトン等が挙げられ、使用するホウ素化合物に合わせ適宜選択すればよい。また、固形で使用する際は、ミルド等と均一に混合するために平均粒径を500μm以下、好ましくは200μm以下のホウ素化合物として使用するのがよい。

【0034】本発明では、ミルド化された炭素繊維等を高度に黒鉛化させることが重要であり、このためには、ホウ素化合物の存在下、好ましくは2,200℃以上、さらに好ましくは2,400℃以上の温度で黒鉛化処理をする必要がある。ホウ素化合物の作用の原理は不明であるが、ホウ素化合物の融点（ホウ素の融点は2,080℃、炭化ホウ素の融点は2,450℃）近辺の温度から、黒鉛化をより促進させる効果、及び電池負極材とした時の充放電容量を増加させる等の効果が得られている。

【0035】一般的に、炭素質材料は、熱処理温度を高くするほど黒鉛化が進行するが、メソフェーズピッチ系炭素繊維を原料とした場合、本発明で規定される高度な黒鉛構造の電池用炭素材を得ようとする、ホウ素化合物の存在下黒鉛化する場合2200℃程度の温度でも可能であるのに対し、ホウ素化合物を使用しない場合は約700℃も高い2,900℃以上の高温を要する。さらに、X線回折測定結果により表される構造がほぼ同程度の炭素材においても、ホウ素化合物の存在下黒鉛化された炭素材のほうが、ホウ素化合物を使用しない場合の炭素材より、放電容量、充放電効率等の電池の性能面で優れた結果を示した。このため、本発明で得られる炭素材と同程度の電池性能を得ようとする、ホウ素化合物を使用しない場合は、さらに高温の3,100℃程度が要求される。この3,100℃というような高温は、コスト面もさることながら、現在の技術水準では、安定連続運転が困難な状況にあり、また、炭素の昇華温

度(3, 370℃)により近づく点からも好ましくない。

【0036】また、炭素材の黒鉛化処理は、酸素の不存在下で行うことが好ましい。これは、酸素が炭素材中の炭素と反応し、二酸化炭素ガス等を生成し、炭素材の収率を低下させる傾向があることによる。このためか、黒鉛化処理時に添加するホウ素化合物においても、酸素を含む化合物、例えば酸化ホウ素( $B_2O_3$ ; 融点450℃以上、沸点1,500℃以上)等には、黒鉛化を促進する効果が得られる反面、炭素材の収率が低下する傾向が見られる。

【0037】(iv) 高純度の炭素材の製造; 一般的に、炭素材中に含まれる窒素、酸素、硫黄、金属分等の不純物は、大部分が黒鉛化処理時に系外に排出されるが、さらに純度の高い炭素材を得るためには、炭素化或いは黒鉛化処理時に塩素等ハロゲン元素(ガス)を導入し炭素材中の不純物と反応させ、不純物をハロゲン化物として系外に取り除く方法、すなわち、高純度化処理することが可能である。もちろん、炭素材用原料ピッチを製造する際には、出発原料として出来るだけ不純物の少ない原料を選ぶとともに、炉過等により不純物を減少させることが好ましい。

【0038】(3) リチウムイオン二次電池用負極材: 本発明により得られた炭素材は、ポリエチレンやポリテトラフルオロエチレン等のバインダーを添加し、負極とするに好適な形状、例えばシート又は板状に加圧ロール成形した後、対極にリチウム金属を用いて還元処理を行うことによって容易に高性能な負極とすることができ、このようにして作られた炭素材からの負極は、単位体積当たりの容量が大きく、電池の小型化に好適である。

【0039】また、本発明による炭素材を負極に用い、リチウムイオン二次電池を作成する場合には、電解液としてはリチウム塩を溶解し得るものであればよいが、特に非プロトン性の誘電率が大きい有機溶媒が好ましい。上記有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、アセトニトリル、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等を挙げることができる。これらの溶媒を単独あるいは適宜混合して用いることが可能である。

【0040】電解質としては、安定なアニオンを生成するリチウム塩、例えば、過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、六塩化アンチモン酸リチウム、六フッ化アンチモン酸リチウム( $LiPF_6$ )等が好適である。また、リチウムイオン二次電池の正極としては、例えば、酸化クロム、酸化チタン、酸化コバルト、五酸化バナジウム等の金属酸化物や、リチウムマンガン酸化物( $LiMn_2O_4$ )、リチウムコバルト酸化物( $LiCo$

$O_2$ )、リチウムニッケル酸化物( $LiNiO_2$ )等のリチウム金属酸化物; 硫化チタン、硫化モリブデン等の遷移金属のカルコゲン化合物; 及びポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリピロール等の導電性を有する共役系高分子物質等を用いることができる。

【0041】これらの正極と負極との間に合成繊維製又はガラス繊維製の不織布、織布やポリオレフィン系多孔質膜、ポリテトラフルオロエチレンの不織布等のセパレータを設ける。また、従来の電池と同様に集電体を使用することができる。負極集電体としては、電極、電解液等に電気化学的に不活性な導体、例えば銅、ニッケル、チタン、ステンレス鋼などの金属を板、箔、棒の形態で使用できる。本発明の二次電池は、前記セパレータ、集電体、ガスケット、封口板、ケース等の電池構成要素と本発明の特定の負極を用い、常法に従って円筒型、角型或いはボタン型等の形態のリチウムイオン二次電池に組立てることができる。

【0042】

【作用】このようにホウ素化合物を存在させながら、ミルド化した炭素繊維等を黒鉛化処理することにより、ホウ素化合物の作用原理は明らかではないが、高度に黒鉛化が進み、充放電効率が大きく、かつ電圧効率が安定化する等性能の優れたリチウム二次電池用負極材を提供することができる。

【0043】

【実施例】以下実施例により更に具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を制限するものではない。

(実施例1) 光学的に異方性で比重1.25の石油系メソフェーズピッチを原料として、幅3mmのスリットの中に直径0.2mmφの紡糸孔を一行に500個有する口金を用い、スリットから加熱空気を噴出させて、溶融ピッチを牽引して平均直径13μmのピッチ繊維を製造した。この時、紡糸温度は360℃、吐出量は0.8g/H・分であった。紡出された繊維を、補修部分が20メッシュのステンレス製金網で出来たベルトの背面から吸引しつつベルト上に捕集した。

【0044】この捕集したマットを空气中、室温から300℃まで平均昇温速度6℃/分で昇温して不融化処理を行った。引続き、この不融化糸を700℃で軽度炭化処理した後、クロスフローミルで粉碎し平均粒径18μmの炭素繊維ミルドを得た。この前駆体ミルドに平均粒径10μmの炭化ホウ素を5重量%添加し、均一になるように攪拌混合した後、2,700℃まで3℃/分の速度で昇温し、さらに2,700℃で1時間保持した。得られたミルド繊維のX線回折の測定結果を表1に示す。このミルド繊維4.85gを0.15gのポリテトラフルオロエチレンと混練しペレットを作製し負極とした後、3極セルで充放電試験を行った。

【0045】試験は、陽極及び参照電極に金属リチウムを用い、エチレンカーボネート(EC)/ジメチルカー



11

ボネート(DMC)を体積比で1/1に調整した混合炭酸エステル溶媒に、電解質として過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)を1モルの濃度で溶解させた電解液中で実施し、充放電容量特性を測定した。充放電容量特性の測定は、100mA/gの定電流充放電下で行い、測定電位範囲は対参照電極電位(0~2V/Li/Li<sup>+</sup>)で、10回繰返し測定とした。測定結果を合わせて表1に示す。初回の放電容量340mAh/g、充放電効率92%、2回目の放電容量345mAh/g、充放電効率100%といずれも高い値を示した。また2回目以降10回目までにおいてもいずれも放電容量345mAh\*

12

\* /g、充放電効率100%と安定した値を示した。

【0046】(実施例2) 実施例1と同様にして得られた前駆体ミルドを、黒鉛化処理の温度を2, 200℃と2, 400℃に変更した以外は、実施例1と同様に処理し負極を作製し、実施例1と同様に充放電容量特性を測定した。得られたミルド繊維のX線回折の測定結果、及び充放電容量特性の測定結果を実施例1と合わせて表1に示す。

【0047】

【表1】

	実施例1	実施例2	
炭素材料原料の種類	炭素繊維	炭素繊維	
黒鉛化処理温度(℃)	2700	2200	2400
添加ホウ素化合物	炭化ホウ素	炭化ホウ素	炭化ホウ素
ホウ素化合物添加量(MT%)*1	5 (3.9)	5 (3.9)	5 (3.9)
X線回折 d <sub>002</sub> (nm) Lc (nm) La (nm) P <sub>101</sub> /P <sub>100</sub> 比	0.3355 74 100↑ 1.72	0.3370 41 88 1.06	0.3361 47 98 1.20
負極特性 初期放電容量(mAh/g) 初期充放電効率(%) 10回目放電容量(mAh/g) 10回目充放電効率(%)	340 92 345 100	302 90 295 100	310 90 310 100

\*1 ( ) 内はホウ素換算値

【0048】(実施例3) 軟化点285℃の石油系メソフェーズピッチを原料とし、押出機で溶融脱泡しつつ、紡糸機に原料ピッチを加圧導入した。この時、原料に対してホウ素として3重量%となるようにフィード部で、9.5重量%の酸化ホウ素を均一に添加しつつ、実施例1と同様にして紡糸し、引き続いて実施例1と同様にして不融化及び軽度炭化を行なった。その後、2700℃まで3℃/分の速度で昇温し、さらに2700℃で1時間保持し、マット状の黒鉛化処理炭素材を得た。この黒鉛化マットを直接ニッケルメッシュに挟み込み、実施例1と同様に充放電容量特性を測定した。得られた黒鉛化マットのX線回折の測定結果、及び充放電容量特性の測定結果を表2に示す。

※40

※【0049】(実施例4) 脱硫減圧軽油の熱分解(FCC)により副生する石油系ピッチを原料とし、特開平2-49095号公報に開示された方法によりメソカーボンマイクロビーズを作製した。このメソカーボンマイクロビーズに、炭化ホウ素を5重量%添加し実施例1と同様に2, 700℃での黒鉛化処理化、及び負極の作製を行い、実施例1と同様に充放電容量特性を測定した。得られた黒鉛化されたメソカーボンマイクロビーズのX線回折の測定結果、及び充放電容量特性の測定結果を表2に示す。

【0050】

【表2】

13

14

	実施例 3	実施例 4
炭素材原料の種類	炭素繊維	ポリアセチレン マイクロビーズ
黒鉛化処理温度(℃)	2700	2700
添加ホウ素化合物	酸化ホウ素	炭化ホウ素
ホウ素化合物添加量(WT%) <sup>*1</sup>	9.5 (3.0)	5 (3.9)
X線回折 d <sub>002</sub> (nm) L <sub>c</sub> (nm) L <sub>a</sub> (nm) P <sub>100</sub> /P <sub>100</sub> 比	0.3359 57 100↑ 1.54	0.3355 87 100↑ 1.86
負極特性 初期放電容量(mAh/g) 初期充放電効率(%) 10回目放電容量(mAh/g) 10回目充放電効率(%)	335 92 340 100	338 88 335 100

\*1 ( ) 内はホウ素換算値

【0051】(実施例5) 実施例1と同様にして得られた前駆体ミルドを、炭化ホウ素の添加量を1.3重量%、及び1.3重量%に変更した以外は、実施例1と同様に処理し負極を作製し、実施例1と同様に充放電容量特

\*性を測定した。得られたミルド繊維のX線回折の測定結果、及び充放電容量特性の測定結果を表3に示す。

【0052】

【表3】

	実施例 5	
炭素材原料の種類	炭素繊維	
黒鉛化処理温度(℃)	2700	
添加ホウ素化合物	炭化ホウ素	
ホウ素化合物添加量(WT%) <sup>*1</sup>	1.3 (1.0)	13 (10)
X線回折 d <sub>002</sub> (nm) L <sub>c</sub> (nm) L <sub>a</sub> (nm) P <sub>100</sub> /P <sub>100</sub> 比	0.3368 42 83 1.10	0.3354 92 100↑ 2.12
負極特性 初期放電容量(mAh/g) 初期充放電効率(%) 10回目放電容量(mAh/g) 10回目充放電効率(%)	298 90 300 100	345 88 340 100

\*1 ( ) 内はホウ素換算値

【0053】(比較例1) 実施例1と同様の原料を、ホウ素化合物を添加しない状態で、黒鉛化処理の温度を表4に示すように2, 400℃から3, 100℃まで変化させた以外は実施例1と同様に処理し負極を作製し、実施例1と同様に充放電容量特性を測定した。得られたミ

\*ルド繊維のX線回折の測定結果、及び充放電容量特性の測定結果を表4に示す。

【0054】

【表4】

15

16

	比較例 1			
炭素材の種類	炭素繊維			
黒鉛化温度 (℃)	2400	2700	2900	3100
X線回折				
d <sub>002</sub> (nm)	0.3382	0.3371	0.3368	0.3366
Lc (nm)	31	39	40	44
La (nm)	48	80	82	85
P <sub>100</sub> /P <sub>100</sub> 比	0.72	0.94	1.09	1.12
負極特性				
初期放電容量 (mAh/g)	258	277	290	300
初期充放電効率 (%)	85	89	90	90
10回目放電容量 (mAh/g)	250	270	282	288
10回目充放電効率 (%)	98	100	100	100

【0055】

【発明の効果】本発明により、炭素材をホウ素化合物の存在下で黒鉛化処理することにより、高度に黒鉛化し、\*

\* 充放電容量が大きく、且つ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用負極に適した炭素材を、提供することを可能にした。